

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63156836 A**

(43) Date of publication of application: **29 . 06 . 88**

(51) Int. Cl

C08J 9/26

C08J 9/28

C08J 9/28

(21) Application number: **61305003**

(22) Date of filing: **19 . 12 . 86**

(71) Applicant: **UNITIKA LTD**

(72) Inventor: **KIMURA KOKICHI
GOHARA KAZUO
NADA TAKESHI**

**(54) MOLDED POROUS AROMATIC POLYAMIDE
ARTICLE AND PRODUCTION THEREOF**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled molded article, having excellent heat resistance, flame retardance, etc., and suitable as fireproof materials, etc., by dispersing a water-soluble high polymer which is a solid at ordinary temperature in a aromatic polyamide solution, coagulating the solution, treating the resultant molded article with an aqueous solution and removing the solid substance.

CONSTITUTION: A water-soluble high polymer, e.g. PVA, etc., which is a solid at ordinary temperature as a solid substance is dispersed in an aromatic polyamide solution to carry out coagulation. The subsequently resultant molded article is treated with an aqueous solution to remove the solid substance therefrom to afford the aimed porous molded article. The blending ratio of the water-soluble high polymer is preferably 2/3W5/1 weight ratio of the aromatic polyamide solution to the water-soluble high polymer.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-156836

⑬ Int. Cl.⁴

C 08 J 9/26
9/28

識別記号

CFG
CFG
101

庁内整理番号

8517-4F
8517-4F

⑭ 公開 昭和63年(1988)6月29日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 多孔性芳香族ポリアミド成形体及びその製造方法

⑯ 特 願 昭61-305003

⑰ 出 願 昭61(1986)12月19日

⑱ 発 明 者 木 村 皓 吉 愛知県岡崎市細川町字扇田9-118

⑲ 発 明 者 郷 原 和 夫 愛知県岡崎市森越町字宮前88-3番地

⑳ 発 明 者 名 田 健 愛知県岡崎市井田西町4番地5

㉑ 出 願 人 ユニチカ株式会社 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

明 細 書

1. 発明の名称

多孔性芳香族ポリアミド成形体及びその製造方法。

2. 特許請求の範囲

(1) 芳香族ポリアミドからなり、多孔質に成形された多孔性芳香族ポリアミド成形体。

(2) 芳香族ポリアミド溶液に固体物質を分散して凝固を行い、しかるのち得られた成形体から固体物質を除去して多孔性芳香族ポリアミド成形体を製造するに際し、固体物質として常温で固体である水溶性高分子を用い、成形体を水溶液で処理して成形体から該固体物質を除去することを特徴とする多孔性芳香族ポリアミド成形体の製造方法。

(3) 常温で固体である水溶性高分子物質がポリビニルアルコールである特許請求の範囲第2項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、多孔性芳香族ポリアミド成形体及びその製造方法に関するものであり、さらに詳しくは耐熱性、難燃性等の性能を要求とされる用途、例えば保温材、防火材等の構造材料、車輛用のシートなどに好適に使用できる多孔性芳香族ポリアミド成形体及びその製造方法に関するものである。(従来の技術)

従来、多孔性セルローズ成形体を製造する方法として、ビスコースをホモミキサー等で激しく攪拌して泡立たせた後に凝固を行う方法や、ビスコースに発泡剤を添加しその凝固前又は凝固時に酸や熱の作用によって発泡させて多孔性とする方法、あるいは水溶性物質である硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、リン酸ナトリウムなどをビスコースに添加して凝固を起こさせた後、その水溶性物質を除去する方法等が知られている。

しかし、芳香族ポリアミドからなる多孔質体については、これまでに知られていない。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明等は、芳香族ポリアミド溶液に関して、ビスコースに適用されている上記の方法を詳細に検討したが、いずれの方法も多孔性を有する芳香族ポリアミド成形体を得ることはできなかった。

本発明の目的は、多孔性を有する芳香族ポリアミド成形体及びそのものを製造する方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は、芳香族ポリアミド溶液に水溶性高分子を混合した後、凝固し、しかるのち水溶液で処理して前記水溶性高分子を溶出することにより、目的とする成形体を得ることができることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、(1)芳香族ポリアミドからなり、多孔質に成形された多孔性芳香族ポリアミド成形体及び(2)芳香族ポリアミド溶液中に固体物質を分散して凝固を行い、しかるのち得られた成形体から固体物質を除去して多孔性成形体を製造するに際し、固体物質として常温で固体である水溶性高分子を用い、かつ、成形体を水溶液で処理

して成形体から該固体物質を除去することの特徴とする多孔性芳香族ポリアミド成形体の製造方法を要旨とするものである。

本発明において、芳香族ポリアミドとは、アミド基が直接芳香族基に結合しており、かつアミド基の水素原子が他の基または原子で置換されていないポリアミドをいう。好適な芳香族ポリアミドとしては、くり返し単位の80モル%以上が次の構造式(1)で示され、96%硫酸中に0.5g/100mLの濃度で溶解した溶液の粘度測定値より求めた固有粘度が0.6以上、特に1.2~2.0のものである。



本発明において芳香族ポリアミド溶液の調製に用いられる有機アミド溶剤としては、例えば、N-メチルピロリドン、N・N-ジメチルアセトアミド、N・N-ジメチルホルムアミド、テトラメチル炭素等があげられる。これらは単独で用いてもよく、また2種以上を混合して用いることも

- 3 -

できる。アミド溶剤のみで重合体を十分溶解できない場合は、例えば塩化リチウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化リチウム、臭化カルシウム等の金属ハロゲン化物を添加してもよい。

前記の芳香族ポリアミドと有機アミド溶剤とからなる溶液は、芳香族ポリアミドの固体をこれらの有機アミド溶剤に溶解させて得られるが、これら有機アミド溶剤を用いた低温溶液重合法によって重合を行って得た重合、中和終了後の溶液であってもよい。芳香族ポリアミド溶液中の重合体の濃度は、例えば20重量%以下程度の通常、繊維、フィルム等の成形体を調製する際に使用する濃度でよいが、重合体の濃度が高濃度の場合は固体物質を分散する際、高粘度になるので、溶液に分散する固体物質の割合が小さくなる傾向にあり、一方、低濃度の場合は重合体が凝固する時に成形しにくいので、1~10重量%の濃度のものを使用するのが好ましい。

成形体の強度を向上させるために予め溶液中に有機あるいは無機の短繊維を含有させてもよい。

- 5 -

- 4 -

使用される短繊維としては特に制限はないが、目的とする成形体の特性を発現するには同種の芳香族ポリアミド繊維が最適である。

この目的に使用される芳香族ポリアミド繊維は、既述の芳香族ポリアミドとアミド溶剤とからなる芳香族ポリアミド溶液から通常の乾式あるいは湿式紡糸法により製造することができるが、特に熱延伸処理されたものが望ましい。適当な繊維は約1~5デニールのものであり、1~3デニールのものがとくに好ましい。繊維長は0.1~2.0cmのもの、特に0.1~0.5cmのものが好適である。このような短繊維は適当な芳香族ポリアミドのヤーン又はトウを適当な手段、例えばギロチンカッター、ヘリカルカッター等を使用して適当な長さに切断して得ることができる。芳香族ポリアミド短繊維は、乾燥したものでよいが、水分率、40重量%以下の水分を含んだものでもよい。芳香族ポリアミド短繊維は、芳香族ポリアミド溶液と混合されるが、熱延伸処理された繊維は溶液中に溶解し難いので分散状態で存在する。混合割合は重量

- 6 -

比で芳香族ポリアミド溶液中の重合体／芳香族ポリアミド短繊維＝1/1～10/1の範囲、とくに2/1～4/1の範囲が好適である。

本発明において固体物質として使用される水溶性高分子とは、常温で固体であって水に溶解可能な合成高分子又は天然高分子のことをいい、本発明では例えばポリビニルアルコール、ポリエチレングライコール、可溶性デンプン等が好ましく用いられるが、特にポリビニルアルコールが好ましく用いられる。低温又は高温の水に溶解可能である、ケン化度が60モル％以上で、重合度が50～2000のものが好ましく用いられるが、さらには高温たとえば60℃以上の水に溶解可能なケン化度が95モル％以上のものが好適である。ポリエチレングライコールとしては分子量が100以上のものが好ましく用いられる。これらの水溶性高分子はいずれも粉末又は顆粒状の形で分散させていることができる。

本発明において、これらの水溶性高分子は芳香族ポリアミド溶液と混合されるが、一般には水溶

性高分子は溶液中に溶解しないので分散状態で存在する。混合割合は重量比で芳香族ポリアミド溶液／水溶性高分子＝2/3～5/1の範囲が好ましい。

本発明において成形体の凝固及び凝固された成形体を処理する水溶液としては、水又は少量の塩類等を含んだ水を用いることができる。処理温度及び時間は、水溶性高分子の水への溶解度、成形体の大きさに応じて適宜選択されるが、一般には60～100℃の高温で1時間以上の長時間、処理する方法が好ましく用いられる。このようにして得られた芳香族ポリアミド成形体はスポンジ状を呈している。この多孔性芳香族ポリアミド成形体を通常の風乾、又は熱乾方法で乾燥することができる。

本発明において多孔性芳香族ポリアミド成形体とは、乾燥状態で気孔率 $\left(\frac{B}{A} \times 100\right)$ 、B：単位重量の多孔性成形体に含まれる細孔の容積、A：単位重量の多孔性成形体の全容積が90％以上

- 7 -

である例えばシート、ブロック、円筒状等の成形体を意味する。

本発明の多孔性芳香族ポリアミド成形体は十分な多孔性を有し、耐熱性、難燃性、自己消火性に優れこれらの性能を要求とされるたとえば保温材、防火材等の構造材、車両のシート等各種の用途に使用されるものである。

(実施例)

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

実施例1

N-メチルピロリドンを重合溶剤として、メタフェニレンジアミンとイソフタル酸クロリドとを低温溶液重合し、反応終了後、水酸化カルシウムで中和して、固有粘度1.60のポリメタフェニレンイソフタルアミド重合体20重量％及び塩化カルシウム9.3重量％を含む溶液を得た。この溶液にN-メチルピロリドンを追加し希釈して、重合体濃度が5重量％の芳香族ポリアミド溶液とした。

一方、前記のポリメタフェニレンイソフタルア

ミド重合体20重量％及び塩化カルシウム9.3重量％を含む溶液を濾過脱泡を行って、紡糸用原液を調製した。ついでこの原液を0.1mmφ×5000孔の円断面を有する口金から0.7ℓ/分の吐出量で吐出し、120℃のグリセリン溶液中で溶剤を抽出しつつ重合体を凝固し、得られた凝固糸条を5.5m/分で巻き取った。凝固浴長は70cmとした。巻き取った凝固糸条を水で、十分洗浄した後、沸騰水中で2.5倍に延伸し、さらに熱処理機に通して窒素気流下350℃で全延伸比が4.5倍になるように、第2段階の延伸を施して延伸糸を得た。得られた繊維の機械的性能は、強度4.8g/d、伸度40％、初期モジュラス60g/dであり、又この繊維は1フィラメントあたり1.5デニールであった。この繊維を湿润状態でギロチンカッターにより1mmの長さに切断して水分率30重量％の芳香族ポリアミド繊維を得た。

前記の重合体濃度が5重量％の芳香族ポリアミド溶液100gを攪拌翼を有したガラス容器に取り、これに前記の1mm長、水分率30重量％の芳

- 8 -

- 9 -

- 10 -

芳香族ポリアミド短繊維3.57gを添加し、10分間攪拌して溶液中に短繊維が分散した溶液を得た。この分散溶液を攪拌しながら、ポリビニルアルコールの粉末〔ポパール up-050G, ユニチカケミカル製、ケン化度85モル%以上、重合度500〕80gを添加し、1時間攪拌してほぼ均一な分散溶液を得た。この分散溶液をガラス板上へ5mmの厚さで流延し、その後60℃の温水に浸漬して十分に凝固及び洗浄を行ってシートを得た。ついで、そのシートを十分な量の水に浸漬した後、沸騰状態で6時間処理したところ、板状の多孔性ポリアミド成形体を得られた。この成形体を100℃で乾燥を行ったところ、乾燥された多孔性ポリアミド成形体を得られた。この成形体の気孔率は94.5%であった。

実施例2

実施例1で得られたポリメタフエニレンイソフタルアミド重合体20重量%及び塩化カルシウム9.3重量%の溶液にN-メチルピロリドンを加え、希釈して重合体濃度が3重量%の芳香族ポリ

アミド溶液を得た。この溶液450gを攪拌しながら実施例1で用いたものと同じポリビニルアルコールの粉末450gを添加し、1時間攪拌してほぼ均一な分散溶液を得た。この分散溶液を90mm径、深さ15mmのガラス製シャーレに流し込み、60℃～70℃の流温水に12時間浸漬して重合体を凝固させた後、シャーレから取り出し85～100℃の流熱湯中で8時間処理して十分に洗浄を行って多孔性ポリアミド成形体を得た。これを風乾したところ乾燥した多孔性ポリアミド成形体を得られた。この成形体の気孔率は97.3%であった。

(発明の効果)

本発明によれば多孔性芳香族ポリアミド成形体を得ることができる。得られた多孔性成形体は、耐熱性、難燃性、自己消火性に優れているので、例えば保温材、防火材等の構造材、車輛シートなどこれらの性能が要求される各種用途に、多孔性に優れるという特長を生かして好適に用いられる。

特許出願人 ユニチカ株式会社